Université MohammedV
Faculté des Sciences
Département de Chimie
Rabat

Année universitaire : 2014- 2015

Filière : Science de la Matière Physique- Science de la Matière Chimie
(SMP-SMC)

Module : Chimie en solutions

Chapitre I : Réactions Acide-Base en solutions aqueuses

I-

*Le f*acteur de dissociation I est :

$$I = \frac{K_a}{C} = \frac{3.10^{-8}}{0.1} = 30.10^{-8} \Rightarrow \alpha = \sqrt{I} = \sqrt{30.10^{-8}} \Rightarrow \alpha = 5. = 5{,}5\times10^{-4}$$

Généralement le coefficient α est considéré trés faible ou trés inférieur à 1 lorsqu'on a $\alpha < 0{,}05$ ou $I = \alpha^2 < 25\times10^{-4}$: C'est l'approximation 5%

Dans l' approximation 2%, α est considéré trés faible ou négligeable devant 1 si $\alpha < 0{,}02$ ou $I = \alpha^2 < 4{,}0\times10^{-4}$

II-

$$I = \frac{K_a}{C} = \frac{3.10^{-8}}{0.01} = 3\times10^{-6} \Rightarrow \alpha = \sqrt{I} = \sqrt{3\times10^{-6}} \Rightarrow \alpha = 1{,}73\times10^{-3}; \left[H_3O^+\right] = C\alpha$$

$$\left[H_3O^+\right] = 10^{-2}\times1{,}73\times10^{-3} = 1{,}73\times10^{-5}$$

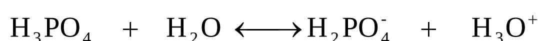
$$pH = -\log\left[H_3O^+\right] = 3{,}27$$

III-

Solution (A)

Le facteur de dissociation I est : $I = \frac{K_a}{C} = \frac{7{,}5.10^{-3}}{2.5} = 3\times10^{-3} \Rightarrow \alpha = \sqrt{I} = \sqrt{30\times10^{-4}} \Rightarrow \alpha = 5{,}45\times10^{-2};$

On constate que α *est* trés faible, ce qui indique que la première acidité (H_3PO_4) n'est pas encore totalemet dissociée pour qu'on puisse tenir compte de la seconde acidté ($H_2PO_4^-$). Seule la prmière dissociation de H_3PO_4 est donc à considérer dans ce cas.



$$H_3PO_4 \quad + \quad H_2O \longleftrightarrow H_2PO_4^- \quad + \quad H_3O^+$$

$$\left[H_3O^+\right] = C\alpha = 2.5\times5{,}45\times10^{-2} = 1{,}36\times10^{-1}M \Rightarrow pH = -\log\left[H_3O^+\right] = 0{,}87$$

.

Seconde méthode

Elle consiste à calculer la concentration des ions H_3O^+ ($[H_3O^+]_2$)qui proviennentt de la dissociation de H_2PO

Pour cela on calcule le coefficient, α_2, qui correspond à cette seconde acidité.

$$I_2 = \frac{K_{a2}}{C} = \frac{6,2\times10^{-8}}{10^{-3}} = 6,2\times10^{-5} \Rightarrow \alpha_2 = \sqrt{6,2\times10^{-5}} = 7,874\times10^{-3};\ [H_3O^+]_2 = C\alpha_2 = 10^{-3}\times7,874\times10^{-3}$$

$$= 7,874\times10^{-6} M$$

$$[H_3O^+]_{total} = [H_3O^+]_1 + [H_3O^+]_2 = (10^{-3} + 7,874\times10^{-6})M = 0,00100787M \Rightarrow$$

$$pH = 2,99$$

IV-

Le facteur de dissociation est $I = \frac{K_a}{C} = \frac{1\times10^{-2}}{0,01} = 10 \Rightarrow \alpha = \sqrt{I} = 3,16 (\alpha_{\text{caculé}})$

Dans ce cas on a : $[H_3O^+] = \frac{Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaC}}{2} = 9,16x10^{-4} M \Rightarrow pH = 3,04$

l'acide est totalement dissocié, d'où pH ≈ -logC

Approximation : $I = \frac{K_a}{C} > 1$ on peut considérer que $\alpha_{réel} = 1$, et par conséquent on a pH = -logC = 3

Calcul de la fraction des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de H_2O

Dissociation de l'eau

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

x x

$$[H_3O^+]_{eau} = x = [OH^-]$$

Ainsi on a : $[H_3O^+]total = [H_3O^+] = [H_3O^+]_{HClO_2} + [H_3O^+]_{eau} = C + [OH^-]$

La fraction, y, des des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de H_2O est

$$y = \frac{[H_3O^+]_{eau}}{[H_3O^+]} = \frac{[OH^-]}{C} = \frac{10^{-11}}{10^{-3}} = 10^{-8}$$

On constate que y est trés faible dans ces conditions. La dissociation de l'eau est alors justifiée.

V-

$$I = \frac{K_b}{C} = \frac{K_b}{0,1} \Longrightarrow \alpha = \sqrt{I} = \sqrt{\frac{K_b}{0,1}} \Rightarrow [OH^-] = C\alpha = 10^{-4,18} \Leftrightarrow \alpha = \frac{10^{-4,18}}{10^{-1}} = 10^{-3,18}$$

$$\alpha^2 = \frac{K_b}{0,1} = 4,365\times10^{-7} \Rightarrow K_b = 4,365\times10^{-8} \Leftrightarrow pK_b = 7,36$$

VI-

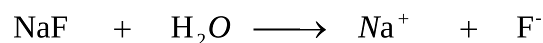
Le pH d'un acide fort est donné par :

$$pH = -\log[HA] = -\log 0,05 = 1,30$$

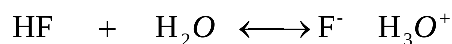
On constate que $pH = -\log 0,05$, HA est donc un acide fort

VII-

Le sel NaF se dissocie selon la réaction suivante :


$NaF + H_2O \longrightarrow Na^+ + F^-$

Alors que HF se dissocie selon :


$HF + H_2O \longleftrightarrow F^- \; H_3O^+$

F^- est la base conjuguée d'un acide faible. Le calcul du pH de cette solution est analogue à celui d'une base faile.

La constante K_b est donnée par la relation :

$$K_b = \frac{K_a}{K_e}, K_e \text{ étant le produit ionique de l'eau. Ainsi on a : } K_b = \frac{10^{-3}}{K_e = 10^{-14}} = 10^{-11}$$

$$I = \frac{K_b}{C} = \frac{K_b}{0{,}1} = \Rightarrow \alpha = \sqrt{I} = \sqrt{\frac{K_b}{0{,}1}} = \sqrt{\frac{10^{-11}}{0{,}1}} = 10^{-5} \Rightarrow \left[OH^-\right] = C\alpha = 0{,}1 \times 10^{-5} \Leftrightarrow$$

$$\left[OH^-\right] = 1{,}0 \times 10^{-6} M \Rightarrow \left[H_3O^+\right] = 1{,}0 \times 10^{-8}, d'où\ pH = 8$$

VIII -

	CHO_2H +	NH_3 =	(Na^+, CHO_2^-) +	(NH_4^+, Cl^-)
Etatat initial	0,001M	0,001M	1M	1M
Avancement	- y	- y	+ y	+ y
Equilibre	0,001 − y	0,001 − y	1 + y	1 + y

La constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[CHO_2^-][NH_4^+]}{[CHO_2H][NH_3]} = \frac{[CHO_2^-][H_3O^+]}{[CHO_2H]} \times \frac{[NH_4^+]}{[H_3O^+][NH_3]} = \frac{K_{a1}(CHO_2H/CHO_2^-)}{K_{a2}(NH_4^+/NH_3)}$$

$$K_{a2}(NH_4^+/NH_3) \times K_{b2}(NH_4^+/NH_3) = K_e = 10^{-14} \Rightarrow K_{a2}(NH_4^+/NH_3) = 10^{-9,25}$$

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-3,75}}{10^{-9,25}} = 10^{5,5} = 3,16 \times 10^5$$

On sait que $\Delta G = \Delta G^0 + RTLnQ$; Q étant le quotient de réaction qui est égal dans ce cas à

$$Q = \frac{[CHO_2^-]_0 \; [NH_4^+]_0}{[CHO_2H]_0 [NH_3]_0} = \frac{1 \times 1}{0,001 \times 0,001} = 10^6$$

La réaction est spontannée si $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta G^0 + RTLnQ < 0$

$RTLnK = -\Delta G^0$. Ainsi on obtient : $RTLnQ - RTLnK < 0 \Rightarrow RTLn\frac{Q}{K} < 0$

La réaction est spontannée si $\frac{Q}{K} < 1$ ou $Q < K$

Dans notre cas on a $K = 3,16 \times 10^5$ *et* $Q = 4$. Par conséquent $Q < K$, la réction n'est donc pas spontanée vers la droite. Elle l'est en sens inverse.

$$K = \frac{[CHO_2^-][NH_4^+]}{[CHO_2H][NH_3]} = \frac{(1+y)^2}{(0,001-y)^2} \Rightarrow \sqrt{K} = \frac{(1+y)}{(0,001-y)} = 5,62 \times 10^2 \Leftrightarrow (1+y) = 562 \times (0,001-y)$$

$$(1+y) - 562 \times (0,001-y) = 1 + y + 562y - 0,562 = 0 \Rightarrow 563y + 0.438 = 0 \Rightarrow y = -7,8 \times 10^{-4}$$

On constate que y est négatif ce qui est en accord avec $\Delta G > 0$.

Composition de la solution à l'équilibre

	CHO_2H +	NH_3 =	(Na^+, CHO_2^-) +	(NH_4^+, Cl^-)
Etatat initial	0,001M	0,001M	1M	1M
Avancement	- y	- y	+ y	+ y
Equilibre	0,001 − y	0,001 − y	1 + y	1 + y
	0,00178	0,00178	0,999	0,999

Ainsi, on a à l'équilibre :

$[CHO_2H] = [NH_3] = 0,00178\ M;\quad [CHO_2^-] = [NH_4^+] = 0,999\ M$

pH de la solution

On est dans ce cas, en présence de deux acides et de leurs bases conjuguées.

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9{,}25 + \log \frac{0{,}00178}{0{,}999} = 6{,}5$$

$$\text{ou} \quad pH = pK_{a1} + \log \frac{[CHO_2^-]}{[CHO_2H]} = 3{,}75 + \log \frac{0{,}999}{0{,}00178} = 6.5$$

Généralement le pH dans ce cas (sel d'un acide faible et d'une base faible) est donné par :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(9{,}25 + 3{,}75) = 6{,}5$$

IX-Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

	CH_3CO_2H	+	H_2O	=	$(Na^+, CH_3CO_2^-)$	+	$([H_3O^+])$
Etatat initial	0,4M				1M		ε
Avancement	- y				+ y		+ y
Equilibre	0,4 – y				1 + y		y

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{y(1+y)}{(0{,}4-y)}$$

$$K_a \times (0{,}4 - y) = y(1+y) \Rightarrow 0{,}4 \times K_a - K_a \times y = y^2 + y$$

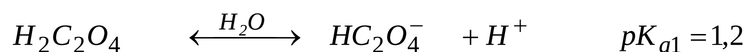
$$y^2 + (1 + K_a) \times y - 0{,}4 \times K_a = 0$$

$$\Delta = (1 + K_a)^2 + 0{,}4 \times K_a = 1{,}0000427$$

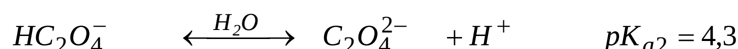
$$\sqrt{\Delta} = 1{,}00002135 \Rightarrow y = [H_3O^+] = 1{,}6x10^{-6} M \text{ et } pH = 5{,}80$$

IX- pH d'un diacide faible

On considère une solution 0,02M d'acide oxalique ($C_2H_2O_4$). Calculer le pH, et les concentrations 〔$C_2H_2O_4$〕, 〔$HC_2O_4^-$〕, et 〔$C_2O_4^{2-}$〕. Les réactions de dissociation de cet acide sont :



$$H_2C_2O_4 \xleftrightarrow{H_2O} HC_2O_4^- + H^+ \qquad pK_{a1} = 1{,}2$$



$$HC_2O_4^- \xleftrightarrow{H_2O} C_2O_4^{2-} + H^+ \qquad pK_{a2} = 4{,}3$$

<u>Rép.</u> 〔$H_2 C_2O_4$〕 = 0,004M 〔$H C_2O_4^-$〕 = 0,015M , et 〔$C_2O_4^{2-}$〕 = $5x10^{-4}$M

<u>Solution</u>

Pour calculer les concentrations des espèces $HC_2O_4^-$, et $C_2O_4^{2-}$, il faut alors déterminer le coefficient de dissociation de chacune des deux acidités.



$$H_2C_2O_4 \xleftrightarrow{H_2O} HC_2O_4^- + H^+ \qquad pK_{a1} = 1{,}2$$

On a dans le cas de la première dissociation :

$$I_1 = \frac{K_{a1}}{C}, \text{ et } \alpha_1 = \sqrt{I_1} = \sqrt{\frac{6{,}3\times10^{-2}}{2\times10^{-2}}} = 1{,}77, \Rightarrow \alpha_1 > 1, \text{ on ne peut pas négliger } \alpha_1 \text{ devant } 1.$$

On a :

$$\alpha_1 = \frac{-I_1 + \sqrt{I_1^2 + 4I_1}}{2} = 0{,}8 \Rightarrow C\alpha_1 = 0{,}016$$

la dissociation de la première acidité est donc

	$H_2C_2O_4$	$\xrightarrow{H_2O}$ $HC_2O_4^-$	+ H^+
Etat initial	0,02M		ε
Avancement	$-C\alpha_1$	$+C\alpha_1$	$+C\alpha_1$
Equilibre	0,004	0,016M	0,016M

En ce qui concerne la deuxième acidité on a

$$I_2 = \frac{K_{a2}}{C} \text{ et } \alpha_2 = \sqrt{I_2} = \sqrt{\frac{5{,}01\times10^{-4}}{0{,}016}} = 0{,}031 \Rightarrow C\alpha_2 = 0{,}016x0{,}031 = 0{,}0005$$

La dissociation de la première acidité n'est pas totale, ce qui permet de négliger la dissociation de seconde acidité. En effet, on a dans ce cas :

	$HC_2O_4^-$ $\xleftrightarrow{H_2O}$	$C_2O_4^{2-}$ +	H^+
Etat initial	0,016M	0	0,1M
Avancement	$-y\,(y = C\alpha_2)$	$+y = (C\alpha_2)$	$+y = (C\alpha_2)$
Equilibre	$0{,}016\times(1-\alpha_2) = 0{,}0155M$	0,0005M	0,0165M

Ceci permet d'avoir les résultats suivants :

pH=1,78, 〔HC_2O^{4-}〕 = 0,015M, et 〔$C_2O_4^{2-}$〕 = 0,0005M

X- Mélange d'un acide fort et d'un diacide faible

On considère une solution 0,02M d'acide oxalique ($C_2H_2O_4$) à laquelle on ajoute, sans variation de volume, HCl. Calculer le pH, et les concentrations 〔$C_2H_2O_4$〕, 〔$HC_2O_4^-$〕, et 〔$C_2O_4^{2-}$〕.

La dissociation de la première acidité est

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2O} HC_2O_4^- + H^+$$

	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	H^+
Etat initial	0,02M		0,1M
Avancement	$-C\alpha_1$	$+C\alpha_1 = y$	
Equilibre	0,02M - y	y	0,1M

En ce qui concerne la deuxième acidité on a

$$Ka_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = \frac{0{,}1y}{0{,}02 - y} \Rightarrow y = 10^{-4} M$$

Ainsi on obtient :

$$[H_2C_2O_4] = 1{,}99.10^{-2}\,M, \text{ et } [HC_2O_4^-] = 10^{-4}\,M$$

La seconde acidité peut être ignorée dans ces conditions.

XI- Solution tampon

Calculer le pH d'une solution qui contient CH_3CO_2H (0,1M), et $CH_3CO_2^-$ (0,05M ; 0,5M). $pK_a(CH_3CO_2H/\ CH_3CO_2^-)$=4,75.

$$CH_3CO_2H + H_2O \longleftrightarrow CH_3CO_2^- + H_3O^+$$

	CH_3CO_2H	$CH_3CO_2^-$	H_3O^+
Initialement	*0,1M*	*0,05M*	ε
Avancement	*- y*	*y*	*+ y*
+ y			
Equlibre	*0,1 - y*	*0,05 + y*	*y*

$$\text{On a} : K_a = \frac{[CH_3CO_2^-]\times[H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{(0{,}05 + y)y}{0{,}1 - y} \Rightarrow (0{,}1 - y)\times K_a = 0{,}05\times y + y^2$$

$$\Rightarrow 0{,}1\times K_a - K_a \times y = 0{,}05\times y + y^2 \Leftrightarrow y^2 + 0{,}05\times y + K_a \times y - 0{,}1\times K_a = 0$$

$$y^2 + (0{,}05 + K_a)\times y - 0{,}1\times K_a = 0 \Rightarrow y^2 + (0{,}05 + \varepsilon)\times y - 0{,}1\times K_a = 0$$

$$\Delta = (0{,}05)^2 + 4\times 0{,}1\times K_a = 0{,}0025071 \Rightarrow y = 3{,}55\times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow pH = 4{,}45$$

Si on utilise la relation $pH = pK_a + \log\frac{[CH_3CO_2^-]_0}{[CH_3CO_2H]_0} = 4{,}75 + \log\frac{0{,}05}{0{,}1} = 4{,}45$

Si on néglige la réaction de CH_3CO_2H avec H_2O, on obtient un pH identique à celui obtenu en tenant compte de cette réaction.

Dans le cas où 〔CH_3CO_2H〕$_0$ = 0,1M, et $CH_3CO_2^-$〕$_0$ = 0,5M on a :

	CH_3CO_2H + H_2O	$\longleftrightarrow$	$CH_3CO_2^-$	+ H_3O^+
Initialement	0,1M		0,5M	ε
Avancement	- y		y	+ y
+ y				
Equlibre	0,1 - y		0,5 + y	y

$y^2 + (0{,}5 + \varepsilon) \times y - 0{,}1 \times K_a = 0$

$\Delta = (0{,}5)^2 + 4 \times 0{,}1 \times K_a = 0{,}2500071 \Rightarrow y = 7{,}1 \times 10^{-6} \Rightarrow pH = 5{,}30$

la relation $\mathrm{pH} = \mathrm{pK_a} + \log \frac{\left[CH_3CO_2^-\right]_0}{\left[CH_3CO_2H\right]_0}$ conduit à un pH différent de 5,30. En effet

$\mathrm{pH} = 4{,}75 + \log \frac{0{,}5}{0{,}1} = 5{,}45$

$\Rightarrow pH = 5{,}15$ on constate dans ce cas que $\mathrm{pH} > \mathrm{pK_a}$